

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

SURFACE-MODIFICATION OF POLYPROPYLENE RESIN MOLDED ARTICLE BY OZONE OXIDATION

Patent Number: JP3103448
Publication date: 1991-04-30
Inventor(s): SHIRAISHI SHINSAKU; others: 03
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC; others: 01
Requested Patent: ☐ JP3103448
Application JP19890239357 19890914
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J7/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To easily improve the plating characteristics, impact resistance, etc., of the subject molded article at a low cost by treating a polypropylene resin molded article in ozone stream, thereby modifying the hydrophilic nature of the surface.

CONSTITUTION: The objective molded article is produced by placing a molded article of a polypropylene resin such as polypropylene homopolymer (which may contain proper amounts of antioxidant, flame-retardant, etc.) in an ozone treatment chamber and contacting with ozone stream having an ozone concentration of 1.38M% and generated by using an ozonizing chamber (preferably using oxygen at a flow rate of 50ml/min as the feed gas).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-103448

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 J 7/12
// C 08 L 23:10

識別記号

C E S

庁内整理番号

8720-4F

⑯ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 ポリプロピレン樹脂成形物のオゾン酸化による表面改質方法

⑱ 特 願 平1-239357

⑲ 出 願 平1(1989)9月14日

特許法第30条第1項適用 平成元年3月14日、社団法人日本化学会発行の「日本化学会第58春季年会講演予稿集I」に発表

⑳ 発 明 者	白 石	振 作	東京都清瀬市中清戸 2-636-11
㉑ 発 明 者	干	建	東京都文京区白山 1-4-13 福山アパート31号室
㉒ 発 明 者	末 広	啓 吾	神奈川県横浜市戸塚区上倉田町1172-3
㉓ 発 明 者	新 田	勝 幸	神奈川県横浜市戸塚区平戸 3-42-7
㉔ 出 願 人	三井東圧化学株式会社		東京都千代田区霞が関 3丁目2番5号
㉕ 出 願 人	白 石	振 作	東京都清瀬市中清戸 2-636-11
㉖ 代 理 人	弁理士 山下 穰平		

明細書の浄書

明 細 書

1. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂成形物のオゾン酸化による表面改質方法

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレン系樹脂成形物をオゾン気流下で処理することによりその表面の親水性を改質することを特徴とするポリプロピレン系樹脂成形物の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はメッキ特性、塗装性、接着性、印刷性が優れたポリプロピレン樹脂成形物を与える処理方法ならびに、メッキ特性、塗装性、接着性に優れ且つ高耐衝撃性であるポリプロピレン樹脂成形物を与える為の処理方法に関する。

現在ポリプロピレン樹脂は軽比重、高剛性であり且つ耐熱性、耐薬品性が優れているために汎く使用されているが、当初は特に低温下の耐衝撃性が劣っており低温での使用には不適であった。

このためエチレンとプロピレンとの共重合による耐衝撃性グレードが開発され上市されたことにより多くの工業部品等に使用されるようになった。

しかし表面極性は極めて低く、メッキ、塗装、接着、印刷特性は非常に劣っている。

最近の市場ニーズとして成形品にメッキ或いは塗装することによる高級化、差別化、また一方では接着性、印刷性等の二次加工性を付与することによる差別化の要請が高まり、ポリプロピレン樹脂成形物にメッキ性、塗装性、接着性、印刷性を付与することが必要な場合が生じてきている。

従来の表面改質方法のうち樹脂側からの対応として極性基を有する化合物とプロピレンとの共重合或いはポリプロピレンへのグラフト反応、また最近では極性化合物のポリプロピレンへのブレンドも活発に行われてはいる。しかし、極性基を共重合反応或いはグラフト反応で導入したポリプロピレン樹脂成形物或いはポリプロピレンと極性化合物とのブレンドによって得られた樹脂組成物よ

り得られる成形物においては、導入された極性基による吸水、またそれに伴う成形品表面の仕上がり不良、機械物性の低下等の問題がある。更に極性基の配向制御はメッキ特性、塗装性、接着性、印刷性に大きく影響するにも関わらず得られている知見は僅かである。

また特殊な溶剤処理においてはその溶剤の保管、取り扱いまた廃液処理問題が残されており、紫外線照射処理およびプラズマ照射処理においてはその装置設備費が高む等、解決しなくてはならない課題が多々残されている。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的はクロム酸混液のように保管及び取り扱いが不便な溶剤を使用することなく、また加熱、加圧、減圧等設備投資のかかる操作を必要としない手軽な処理方法によってメッキ特性、塗装性、接着性、印刷性の優れたポリプロピレン樹脂成形物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

そこで本発明者らは鋭意検討した結果、ポリプロピレンと共重合できる α -オレフィンが使用でき、さらに2種以上の α -オレフィンを使用することもできる。更にこれらの系にエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン- α -オレフィン-ジエン三元共重合体ゴム等の熱可塑性エラストマーを単独で或いは併用して添加することもできる。ここでジエン成分としてエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を挙げることができる。

オゾン濃度が高いほど成形品表面の改質速度は早くなるので酸素を供給ガスとして処理を行う方が生産性を考慮した場合有利である。

またオゾン酸化時間が長くなるとともにある程度まではメッキ皮膜および塗装皮膜の密着強度は向上する。しかし更に長時間酸化を行うと逆に密着強度は低下し始め、全く経済的でない。

これはオゾン酸化が進むほど表面に酸素含有基が多く生成すると同時に高分子鎖の酸化切断も多くなり、ポリプロピレン表面の材料強度が低下し、結果的にメッキ皮膜或いは塗装皮膜の密着性が逆に低下したものと考えられる。

本発明において使用されるポリプロピレン系樹脂は特に限定されず、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体若しくはブロック共重合体のいずれでも効果を発揮する。この際の α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1など通常プロピ

ロピレン樹脂成形物のメッキ特性、塗装性、接着性、印刷性を改良するためにはポリプロピレン樹脂成形物を常温、常圧下でオゾン気流下に所定時間暴露することが有効であることを見出した。

更に高耐衝撃性を付与するためにはエチレン-プロピレンブロック共重合体より得られた成形物を常温、常圧下でオゾン気流下に所定時間暴露することが非常に有効であることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明はポリプロピレン系樹脂成形物をオゾン気流下で処理することによりその表面の親水性を改質することを特徴とするポリプロピレン系樹脂成形物の処理方法に関する。

本発明においてオゾン発生装置に供給されるガスは酸素、空気のいずれでもよく、効果は充分に発揮される。供給ガスに流量50ml/minの酸素、流量50ml/minと200ml/minの空気を用いた場合のオゾン気流中のオゾン濃度はヨ-素-チオ硫酸ナトリウム法により測定され、それぞれ1.38 (± 0.03)mol%、0.64 (± 0.02)mol%、0.41

本発明の効果を著しく損なわない範囲ならば通常ポリプロピレン樹脂に添加される酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、核剤、有機・無機顔料等を単独で用いても或いは併用しても差し支えない。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[実施例]

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例-1

ポリプロピレン試料には三井東圧化学(株)製のホモポリマー(フェノール系酸化防止剤、塩酸

キャッチャー等を0.05~0.10wt%含む。)を用いた。上記試料を厚さ70 μ mのフィルムに成形した後、アセトンに浸し、30分間超音波洗浄し、室温で24時間減圧乾燥した後実験に供した。

上記フィルム試料をオゾン処理槽内の所定位置に設置した後、処理槽内に静岡野製作所製E0-302型オゾン発生器を用いて発生させたオゾン気流を導入した。

供給ガスとしては流量50ml/minの酸素、流量50ml/minの空気ならびに流量200ml/minの空気をを用いた。この時発生したオゾン濃度はヨーク-チオ硫酸ナトリウム法によりそれぞれ1.38 (± 0.03)mol%、0.64 (± 0.02)mol%、0.41 (± 0.01)mol%であった。

この時の試料表面接触角を協和界面科学株式会社CA-P型接触角測定装置を用い、温度約20℃、蒸留水を用いて測定した。ここで蒸留水は過マンガン酸カリウムで処理したイオン交換水から蒸留したものである。測定は同一試料を用いて10回を行い、平均値をその試料の接触角とした。

気を用いた。この時発生したオゾン濃度はヨーク-チオ硫酸ナトリウム法によりそれぞれ1.38 (± 0.03)mol%、0.64 (± 0.02)mol%、0.41 (± 0.01)mol%であった。

この時のATR-IR測定を日本分光のIR-700A型赤外分光器(プリズム:KRS-5、45°)を用いて4000~400 cm^{-1} の波数領域で測定した。973 cm^{-1} の吸収は非晶領域におけるメチル基の横ゆれに帰属され、この時1710 cm^{-1} に新生される吸収はカルボキシル基に帰属される。それぞれの吸光度をベースライン法で求め、次式で吸光度比を求めた。

$$P_{1710} = \log(I_0/I)_{1710} / \log(I_0/I)_{973}$$

この結果を表-3に示した。

実施例-4

3400 cm^{-1} のOHづく吸収と1710 cm^{-1} のメチル基に基づく吸収の吸光度を測定し、式

$$P_{3400} = \log(I_0/I)_{3400} / \log(I_0/I)_{1710}$$

に従って吸光度比を求めた他は実施例-3と同様に試料調製、測定を行った。

この結果を表-1に示した。

実施例-2

ポリプロピレン試料には三井東圧化学製のエチレン-プロピレンブロック共重合体(フェノール系酸化防止剤、塩酸キャッチャー等を0.05~0.10wt%含む。)、エチレン-プロピレンランダム共重合体(リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、塩酸キャッチャー等を0.05~0.10wt%含む。)を用いた他は実施例-1と同様に試験した。

この結果を表-2に示した。

実施例-3

実施例-2と同様に試料を調製した。

上記試料をオゾン処理槽内の所定位置に設置した後、処理槽内に静岡野製作所製E0-302型オゾン発生器を用いて発生させたオゾン気流を導入した。

供給ガスとしては流量50ml/minの酸素、流量50ml/minの空気ならびに流量200ml/minの空

この結果を表-4に示した。

実施例-5

試料の調製ならびにオゾン酸化処理は実施例-1と同様に行った。

ATR-IRの測定ならびに吸光度比の測定は実施例-3と同様に行った。

この結果を表-5に示した。

実施例-6

3400 cm^{-1} のOH基に基づく吸収と1710 cm^{-1} のメチル基に基づく吸収の吸光度を測定し、式

$$P_{3400} = \log(I_0/I)_{3400} / \log(I_0/I)_{1710}$$

に従って吸光度比を求めた他は実施例-5と同様に試料調製、測定を行った。

この結果を表-6に示した。

発明の効果

本発明のポリプロピレン樹脂成形物の表面改質方法は、保存管理、取り扱い、処分方法等に特別な留意の必要な溶剤を使用することなく、常温、常圧で行える処理技術であり、その産業上の利用価値は非常に高い。

表-1 オゾン酸化処理後の水に対する接触角

オゾン濃度 (mol%)	処 理 時 間 (hr)							
	0	1	4	8	12	16	20	24
0.41	100	90.6	81.0	75.2	72.5	—	71.5	70.0
0.64	100	81.0	74.7	70.8	69.8	69.7	—	68.4
1.38	100	78.9	71.2	68.4	68.1	—	67.1	67.0

表-2 オゾン酸化処理後の水に
対する接触角

	オゾン濃度 1.38mol%×24hr
ホモポリマー	67
ランダムコポリマー	67
ブロックコポリマー	67

表-3 オゾン酸化処理後のカルボキシ
ル基の吸光度変化

処理時間hr	1	4	8	12	24
ホモポリマー	0.17	0.55	1.0	1.7	3.4
ブロックコポリマー	0.19	0.72	1.2	1.8	3.6
ランダムコポリマー	0.20	0.77	1.4	2.1	3.7

オゾン濃度：1.38 mol%

表-4 オゾン酸化処理後の水酸基吸光
度変化

処理時間hr	1	4	8	12	24
ホモポリマー	0.01	0.05	0.07	0.11	0.20
ブロックコポリマー	0.03	0.06	0.10	0.14	0.29
ランダムコポリマー	0.04	0.07	0.14	0.21	0.34

オゾン濃度：1.38 mol%

表-5 オゾン酸化処理後のカルボキシル基の
吸光度変化

オゾン濃度 (mol%)	処 理 時 間 (hr)				
	1	4	8	12	24
0.41	—	0.30	0.53	0.78	1.6
0.64	—	0.43	0.87	1.2	2.4
1.38	—	0.70	1.1	1.8	3.3

ポリプロピレンホモポリマー

表-6 オゾン酸化処理後の水酸基
吸光度変化

オゾン濃度 (mol%)	処 理 時 間 (hr)				
	1	4	8	12	24
0.41	—	0.11	0.18	0.28	0.48
0.64	—	0.09	0.16	0.20	0.35
1.38	—	0.06	0.08	0.13	0.23

ポリプロピレンホモポリマー

手 続 補 正 書

平成 1 年 10 月 13 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 様

1. 事件の表示

特願平 1-239357号

2. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂成形物のオゾン酸化による表面改質方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 三井東圧科学株式会社

4. 代 理 人 〒105 番 03 (431) 1831

住所 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門40森ビル

氏名 (6538) 弁理士 山 下 植 平

5. 補正の対象

願書、明細書及び委任状

6. 補正の内容

- (1) 願書を別添訂正願書の通り補正する。
- (2) 明細書の浄書（内容に変更なし）を別紙の通り補正する。
- (3) 委任状を別紙の通り補正する。

7. 添付書類の目録

- | | |
|-----------------|-----|
| (1) 訂正願書 | 1 通 |
| (2) 発明者追加の理由説明書 | 1 通 |
| (3) 出願依頼書（コピー） | 1 通 |
| (4) 譲渡証書 | 1 通 |
| (5) 宣誓書 | 1 通 |
| (6) 明細書の浄書 | 1 通 |
| (7) 委任状 | 1 通 |

方 式 査 査

